

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-242913

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H05K 1/09

(21)Application number : 10-059087

(71)Applicant : ISHIFUKU METAL IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1998

(72)Inventor : HASEGAWA SHIGEO

BABA YUICHI

YOKOTA YUKIHISA

SASAKI KOKI

ASAKI TOMOMI

(54) MANUFACTURE OF PLATINUM PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce the aging effect of platinum paste and thereby stabilize the resistance of a platinum film by kneading spherical platinum powder, inorganic oxide and an organic vehicle and thereafter, ripening them at a temperature not less than a specific temperature.

SOLUTION: This platinum paste can be obtained by means of roll milling and is generally made up of an ingredient composition in the range of 70-85 wt.% of spherical platinum powder, 5-15 wt.% of inorganic oxide and 10-15 wt.% of organic vehicle. The made platinum paste is ripened in the atmosphere at a temperature not less than 50° C and the period to ripen it is varied depending on the quantity of the ripened platinum paste and the ripening temperature, but it can be set to 0.5-24 hours. At this time, if the solvent in the platinum paste volatilizes, the solvent is added and thereafter, they are kneaded and the ripening time can be reduced by executing it again under pressurization. Even if the made platinum paste has been stored for a long time, the platinum film printed and formed is hardly changed in resistance and has a significantly stable quality.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-242913

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

H01B 1/22

H01B 1/22

A

H05K 1/09

H05K 1/09

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平10-59087

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 000198709

石福金属興業株式会社

東京都千代田区内神田 3 丁目20番 7 号

(72) 発明者 長谷川 成雄

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内

(72) 発明者 馬場 雄一

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内

(72) 発明者 横田 幸尚

埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金属興業株式会社草加第一工場内

(74) 代理人 弁理士 富田 幸春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 白金ペーストの製造方法

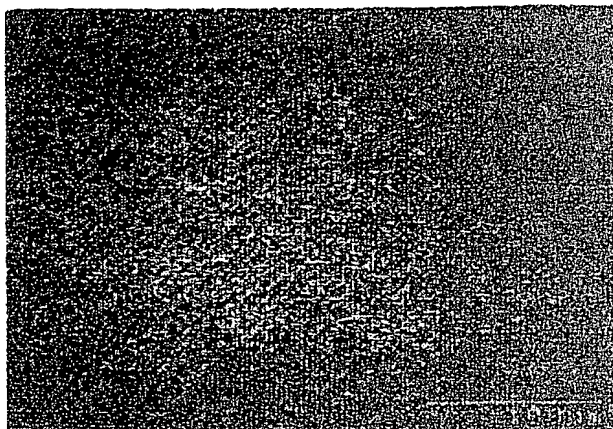
(57) 【要約】

【課題】セラミックスの上に形成する電子回路等の形成に用いる白金ペーストの経時的変化に伴う抵抗値の変化を可及的に小さくし、安定した白金ペーストの製造方法を提供せんとするものである。

【解決手段】球形状白金粉末と無機酸化物と有機ビヒクルとを混練した後、50℃以上の温度で熟成するようにする白金ペーストの製造。

【効果】白金ペーストの経時的変化に伴う抵抗値の経時的変化を小さくさせ、長期保管後においてもセラミックス等にコーティングを形成した白金膜の抵抗値が極めて安定する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項 1】球形状白金粉末と無機酸化物と有機ビヒクルとを混練した後、50℃以上の温度で熟成処理するようにすることを特徴とする白金ペーストの製造方法。

【0001】

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】開示技術は、セラミックス上への導電回路、発熱体回路、及び、センサーの集電電極等の形成、詳細には白金ペーストにより塗布後焼成処理して白金膜を形成する方法であって、特に、発熱体用白金膜を形成するための焼き付け用の白金ペーストの製造の技術分野に属する。

【0002】

【従来の技術】電子装置部品等に用いる焼き付け用白金ペーストの一般的な成分構成は、白金粉末と基板との結合剤を担う金属酸化物やガラス系フリット等の無機酸化物と有機ビヒクルとからなり、そして、セラミックス等の絶縁基板や素子等へのスクリーン印刷等の手段でコーティング処理した後、コーティング層を焼成することにより導電膜、発熱体回路、及び、電極等の形成が行われている。

【0003】特に、白金ペーストを該絶縁基板等に対し印刷、コーティング処理して発熱体回路を形成する電子部品やセンサー部品等の製造の分野においては、極めて高い精度や高い耐久性を有する白金膜の発熱体の形成の要求があった。

【0004】このような発熱体を形成する白金ペーストや印刷、コーティングし、コーティング層を焼成した白金膜には一般的に次のような特性が要求される。

【0005】即ち、

- ① スクリーン印刷性が良好で均一な印刷膜等のコーティング層が得られること。
 - ② セラミックス基板と焼成した白金膜との相互の高い密着性を有し、形成した該白金膜の抵抗値のバラツキが可及的に少いこと。
 - ③ 発熱体として使用した際に、白金の凝集がなく、均一な発熱をし、耐久性が優れていること。
- 等の特性が上げられる。

【0006】このような要求される特性の条件に対処するに、さまざまな白金ペーストの開発、研究がなされてきた。

【0007】そして、特開平 2-294416 号公報で開示されているように球形状白金粉末を使用した金属酸化物と有機ビヒクルとを混合し、ロールミルで混練して白金ペーストを得、かくして得られた白金ペーストはセラミックス基板に対して安定した密着性が得られると共に均一な印刷やコーティング層が得られ、又、発熱体として使用した態様では白金の凝集が極めて少く、安定して使用出来る優れた特性を得ることが知見出来た。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、特に、白金ペーストを印刷、コーティングして発熱体回路を形成する電子部品やセンサー部品の製造分野では、強く要望されているそれらの部品のますますの小型化や性能向上、並びに、これに伴うより一層の印刷技術の向上に伴う更なる精度や高い耐久性を有する白金膜の発熱体の要求が増大してきた。

【0009】かかる要求の高まりに対し、上記の優れた球形状白金粉末を用いた白金ペーストから形成した白金膜にあっても、近時安定した抵抗値を得るうえでは充分でないことが判明してきた。

【0010】そこで、この出願の発明者らは上述従来の白金ペーストの問題点を解析した結果、球形状白金粉末を用いた白金ペーストにおいて、白金ペーストを作製した後、該白金ペーストの状態が粘度特性等の物性的特性では測定出来ない程度に僅かに経時的変化を生じ、スクリーン印刷、コーティング処理後に焼成処理し、形成される白金膜の抵抗変化に現れる解決されるべき課題の存在が新たに見出されるに至った。

【0011】一方、これに対し球形状でない不定形状の白金粉末を用いた白金ペーストで形成される白金膜では、そもそも、精度が高い印刷、コーティングが難しいこと等により白金ペーストの経時変化以外の要因による抵抗値が高く、及び、そのバラツキが大きく、白金ペーストの経時変化による、白金膜の抵抗値の変化の存在は実用上、無視し得る程度の問題であることが分った。

【0012】而して、発明者らは前述した白金ペーストの経時変化に伴う、印刷形成し、焼成処理した白金膜の抵抗値の変化が発生する問題を解決すべく、その改善に技術的に鋭意取り組んできたものである。

【0013】

【発明の目的】この発明の目的は上述従来技術に基いて白金ペーストの問題点を解決すべき技術的課題とし、白金ペーストの経時的変化を小さくし、長期間保管した後にあっても、セラミックス等に印刷、コーティングし、焼成処理して形成した白金膜の抵抗値が著しく安定するようにしてハイテク産業における金属技術利用分野に益する優れた白金ペーストの製造方法を提供せんとするものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上述目的に沿い先述特許請求の範囲を要旨とするこの発明の構成は、前述課題を解決するために、発明者らは長期間保管した白金ペーストで形成した白金膜の抵抗変化が極めて少く、試し刷りを行い抵抗調整する繁雑さを解消すべく試作を繰返し検討を行った結果、球形状白金粉末と無機酸化物と有機ビヒクルとを混練した後、50℃以上温度で熟成する手段を講ずることにより達成することが出来るようにする技術的手段を講じたものである。

【0015】

【作用】上記白金ペーストに使用される球形状白金粉末は、例えば、次述の手段によって製造することが出来るが、特に、製造方法については限定する訳ではなく種々の方法によって得られる球形状白金粉末であれば使用することが出来る。

【0016】即ち、球形状白金粉末の製造に使用可能な白金化合物は、塩化白金酸 $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$ 、塩化白金酸アンモニウム $(NH_4)_2(PtCl_6)$ 、塩化白金酸カリウム $K_2(PtCl_6)$ 等で水溶液の状態でも、水の懸濁した状態でも良いものである。

【0017】次に、還元剤についてはヒドラジン水和物、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン等のヒドラジン化合物を使用することが可能であり、その使用量は反応時における理論量より過剰な量であれば良い。

【0018】又、添加剤として用いるアンモニア化合物については、水酸化アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム、硼酸アンモニウム、塩化アンモニウム等が使用出来、アンモニア化合物の添加量は $Pt\ 1\ mol$ に対し、 $NH_3\ 5 \sim 14\ mol$ であって、この範囲での添加量を制御することによって、走査型電子顕微鏡 (SEM) の撮影写真から採取した白金粉末の平均粒径を $0.2 \sim 3.0\ \mu m$ の範囲でコントロールして所定粒径の白金粉末を得ることが出来る。

【0019】又、上述の如くして得られた球形状白金粉末を酸化雰囲気中、不活性雰囲気中、及び、活性雰囲気中のいずれかの雰囲気中で球形形状が失われない温度で熱処理した粉末も使用することが出来るものである。

【0020】ここで、当該球形形状が失われない温度としては球形粉末の平均粒径や処理時間により異なるが、通常 $600^\circ C$ 以下であり、熱処理の好ましい温度範囲は $200 \sim 550^\circ C$ である。

【0021】無機酸化物はセラミックス基板への白金膜の密着性の付与や白金膜の抵抗調整剤、及び、発熱体使用時の白金の凝集等を抑制するために、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 V_2O_5 、 SiO_2 、 MgO の1種以上を使用することが好ましい。

【0022】又、その他 Bi_2O_3 、 CuO 、 ZnO 、 CaO 、 BaO 、 TiO_2 、 Cr_2O_3 等も選択出来、これらの無機酸化物は基板成分や焼成処理温度や使用条件等によって適宜に成分を選定することが出来る。

【0023】又、有機ビヒクルは、エチルセルロース、アルキッド、ポリビニルブチラール、アクリル樹脂等をターピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、セルソルブ等の高沸点溶剤に溶解したものが使用可能である。

【0024】而して、この発明の白金ペーストの製造は従来周知の製造方法と同様の方法によるものであって、所謂ロールミルによって得ることが出来る。又、該白金ペーストの組成は白金粉末の粒径及び量、無機酸化物の

種類及び量、有機ビヒクルの組成及び量並びに焼成条件、製品の用途等により変化するが、一般に球形状白金粉末 $70 \sim 85\ wt\ \%$ 、無機酸化物 $5 \sim 15\ wt\ \%$ 、有機ビヒクル $10 \sim 15\ wt\ \%$ の範囲の成分組成が適当である。

【0025】

【発明の背景】上述の如くして作製した白金ペーストは、大気中 $50^\circ C$ 以上の温度で熟成され、ここで、熟成する温度を $50^\circ C$ 以上と限定した理由は $50^\circ C$ 未満の温度では熟成に要する時間が長くなって不経済であり、又、熟成する温度の上限は規定するわけではないが、有機ビヒクルを構成する樹脂の軟化点以下で行うのが適当であり、例えば、エチルセルロース (ダウ・ケミカル社製「エトセル」) を有機ビヒクルの樹脂成分とした場合は軟化点である $135^\circ C$ より低い温度で行うのが適当であり、好ましくは、操作性等により $60 \sim 90^\circ C$ の温度範囲である。

【0026】そして、熟成する時間は被熟成白金ペーストの量や熟成温度により異なりはするものの、 $0.5 \sim 24$ 時間行うことが出来、この時、該白金ペースト中の溶剤が揮発する場合は溶剤を補充後、混練することによっても目的とする白金ペーストを得ることが出来、又、密栓出来る容器を使用することにより、前述操作が不要となり、更に、加圧下で実施することにより熟成時間の短縮、及び、溶剤の揮発が抑制されより好ましい態様とすることが可能である。

【0027】前述によって、作製された白金ペーストは長期の保管中にあっても、印刷され形成された白金膜はその抵抗変化が非常に少く発熱体形成用として優れた特性を有するものである。

【0028】

【発明の実施の形態】次に、この発明の実施しようとする形態を実施例の態様として比較例と共に図面 (写真) を参照して説明すれば以下の通りである。

【0029】〔実施例-1, 比較例-1〕白金 $200\ g$ を含む塩化白金酸水溶液 $1000\ ml$ を $80^\circ C$ に加熱し、予め調製し $80^\circ C$ に保持した 80% ヒドラジン水和物 $100\ ml$ と NH_3 として $140\ g$ を含む酢酸アンモニウム水溶液 $1600\ ml$ を徐々に加え反応させ、洗浄、濾過、乾燥処理を行い、平均粒径 $1\ \mu m$ の球形状白金粉末を得た。

【0030】次に、該球形状白金粉末を $80\ wt\ \%$ と Al_2O_3 粉末 $8\ wt\ \%$ と有機ビヒクル ($6\ wt\ \%$ のエチルセルロースと残部がブチルカルビトールとからなる) を $12\ wt\ \%$ との成分組成とからなるように計量し、一次混練後にて仕上混練を行い白金ペースト $50\ g$ を得た。

【0031】次に、該白金ペーストを密閉出来る容器に $25\ g$ ずつ2分割し、一方の容器の白金ペーストを $80^\circ C$ の恒温槽中で2時間保持し、熟成処理を行って実施例

－ 1 を試作した。又、他方の容器の白金ペーストを比較例－ 1 とした。

【 0 0 3 2 】 [実施例－ 2] 上述実施例－ 1 で作製した平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の球形状白金粉末を大気中雰囲気中で 400°C で 16 時間熱処理を行い、熱処理球形状白金粉末を使用して上述実施例－ 1 と同成分組成、及び、製造方法にて白金ペースト 50g を得た。

【 0 0 3 3 】 次に、該白金ペーストを上述実施例－ 1 と同様、密閉可能な容器に入れ、 90°C の恒温槽中で 1 時間保持し、熱成処理を行って実施例－ 2 を試作した。

【 0 0 3 4 】 [実施例－ 3, 比較例－ 2] 実施例－ 1 で作製した平均粒径 $1 \mu\text{m}$ の球形状白金粉末を水素雰囲気中で 200°C で 4 時間熱処理を行い、熱処理球形状白金粉末を使用して前述実施例－ 1 と同成分組成、及び、製造方法にて白金ペースト 50g を得た。次に、該白金ペーストを前述実施例－ 1 と同様、密閉可能な容器に 25g ずつ 2 分割し、一方の容器の白金ペーストを 80°C の恒温槽中で 2 時間保持し熱成を行い、実施例－ 3 を試作した。又、他方の容器の白金ペーストを比較例－ 2 とした。

【 0 0 3 5 】 [実施例－ 4, 比較例－ 3] 白金 100g を含む塩化白金酸水溶液 500ml を 80°C に加熱し、予め調製し 80°C に保持した 80% ヒドラジン水和物 50ml と NH_3 として 110g を含む酢酸アンモニウム水溶液 800ml を除除に加え反応させ、洗浄、濾過、乾燥を行い、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の球形状白金粉末を得、該球形状白金粉末を使用して前述実施例－ 1 と同成分組成、及び、製造方法にて白金ペースト 50g を得、次に、該白金ペーストを前述実施例－ 1 と同様、密閉出来る容器に 25g ずつ 2 分割し、一方の容器の白金ペーストを 70°C の恒温槽中で 5 時間保持し、熱成処理を行った実施例－ 4 を試作した。又、他方の容器の白金ペースト

を 40°C の恒温槽中で 28 時間保持し、熱成処理を行い、比較例－ 3 を試作した。

【 0 0 3 6 】 [比較例－ 4] 白金 100g を含む塩化白金酸アンモニウムに純水 400ml に懸濁させ 70°C に加熱し、予め調製しておいた水酸化ナトリウム 50g と 80% ヒドラジン水和物 100ml と純水 400ml とから溶液を徐々に加え反応させ、洗浄、濾過、乾燥を行って不定形の白金粉末を得た。

【 0 0 3 7 】 該不定形形状白金粉末を使用して前述実施例－ 1 と同成分組成、及び、製造方法にて白金ペースト 50g を得、次に、該白金ペーストを前述実施例－ 1 と同様、密閉出来る容器に 25g ずつ 2 分割し、一方の容器の白金ペーストを 80°C の恒温槽中で 2 時間保持し、熱成処理を行って比較例 4－ 1 を試作した。又、他方の容器の白金ペーストを比較例 4－ 2 とした。

【 0 0 3 8 】 以上各実施例及び比較例について、白金ペーストの製造直後と 20 日間保管した後の白金ペーストをアルミナ基板にスクリーン印刷し、コーティング処理した後、 100°C で 20 分間乾燥後、 1500°C で 10 分間保持するプロファイルにて焼成処理して白金膜を形成した。

【 0 0 3 9 】 得られた該白金膜について、デジタルマルチメータ（アドバンテスト社製）を用いて抵抗値を求め、経時的な抵抗変化率を求め、その結果、次の表 1 の通りであり、又、表面粗さ計により焼成処理した白金膜表面の平滑性を評価した。その結果は同じく該表 1 に示す。

【 0 0 4 0 】 尚、該表 1 の抵抗変化率は次の数 1 により算出した変化率の絶対値とした。

【 0 0 4 1 】

【 表 1 】

実施例試料No	抵抗変化率 (%)	白金膜の平滑性
実施例-1	4. 2	良 好
比較例-1	23. 0	良 好
実施例-2	1. 5	良 好
実施例-3	3. 7	良 好
比較例-2	11. 0	良 好
実施例-4	4. 6	良 好
比較例-3	16. 5	良 好
比較例4-1	解析出来ず	不 良
比較例4-2	解析出来ず	不 良

【0042】

【数1】

$$\text{変化率} = \frac{(A-B)}{A} \times 100$$

A：製造直後の白金ペーストにて印刷後焼成処理した白金膜の平均抵抗値

B：20日間の保管した後の白金ペーストにて印刷後焼成処理した白金膜の平均抵抗値

【0043】而して、表1から明らかな如く、製造した白金ペーストを50℃以上の温度で熟成処理することにより長期間保管後の白金ペーストを使用し、焼成処理して形成した白金膜の抵抗の変化が少く、優れた性能を有していることが判る。

【0044】特に、球形状白金粉末を大気雰囲気中で400℃、16時間処理し、更に、ペースト製造後、熟成処理した実施例-2は特に性能的に優れていることが判る。

【0045】又、比較例4の不定形状白金粉末を使用した白金ペーストでは抵抗値が高く、又、バラツキが大きく、抵抗変化率の検討が出来ず、そして、白金ペーストの熟成効果については解析も出来なかった。

【0046】そこで、実施例-1と比較例4-1の白金膜の走査型電子顕微鏡（SEM）により焼成した白金膜を図1、図2（写真）として示す。

【0047】該図1、図2のSEM写真により、球形状白金粉末を使用した実施例-1の白金膜は均一であるのに対し、不定形状白金粉末を使用した比較例4-1の白

金膜では白金粉末が一部凝集し、又、空孔が見られポーラスな膜を形成しており、不定形状白金粉末を使用した白金ペーストは発熱体用としては不適であることが判る。

【0048】

【発明の効果】以上、この発明によれば、発熱体を形成する白金ペーストの製造方法において、球形状白金粉末と無機酸化物と有機ビヒクルとを混練した後、50℃以上の温度で熟成処理することにより、熟成に要する時間が長くかからず、経済的であるメリットがあり、そのうえ、熟成する時間は被熟成白金ペーストの量や熟成温度により異なりはするものの、0.5～24時間行うことが出来、この時、該白金ペースト中の溶剤が揮発する場合は溶剤を補充後、混練することによっても目的とする白金ペーストを得ることが出来、又、密栓出来る容器を使用することにより、前述操作が不要となり、更に、加圧下で実施することにより熟成時間の短縮、及び、溶剤の揮発が抑制されより好ましい態様とすることが可能であるという効果もある。

【0049】そして、得られた白金ペーストの経時的変化に伴う抵抗値の経時変化を小さくさせ、これによって長期間保管した後においても、セラミックス等に印刷等の手段でコーティングし、焼成処理して形成した白金膜の抵抗値が著しく安定する優れた効果が奏される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の白金膜の走査型電子顕微鏡（SEM）の組成拡大写真である。

【図2】比較例4-1の白金膜の走査型電子顕微鏡（S

30

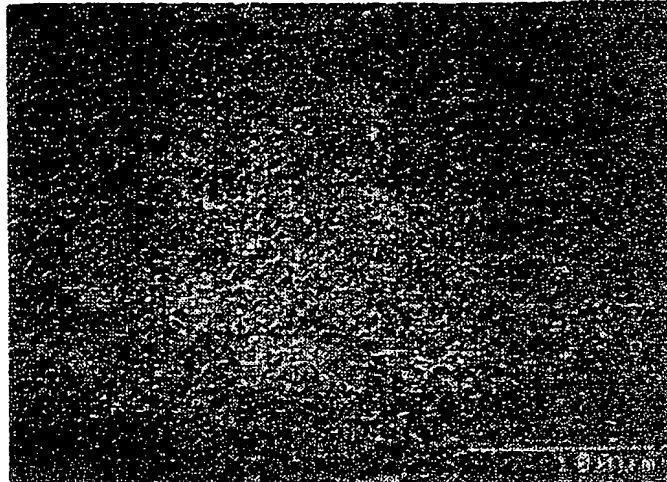
40

50

EM) の組成拡大写真である。

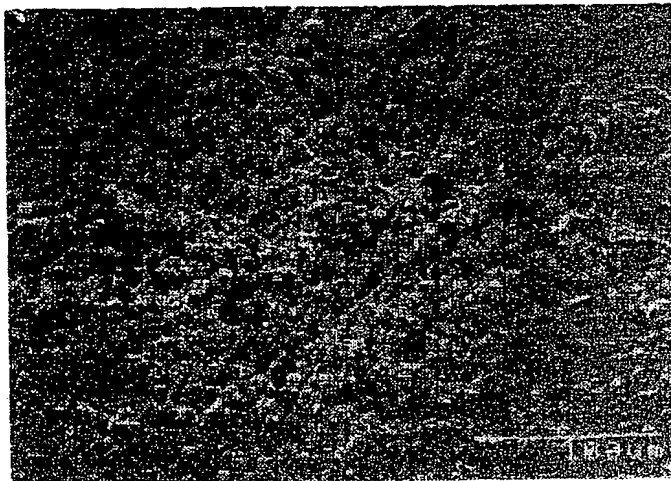
【図 1】

図面代用写真



【図 2】

図面代用写真



フロントページの続き

- (72)発明者 佐々木 幸記
埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金
属興業株式会社草加第一工場内
- (72)発明者 朝木 知美
埼玉県草加市青柳 2 丁目12番30号 石福金
属興業株式会社草加第一工場内